

Superconductor mixture

Patent Number: ☐ US6063735

Publication date: 2000-05-16

Inventor(s): HABISREUTHER TOBIAS (DE); HARDINGHAUS FERDINAND (DE); LITZKENDORF DORIS (DE); FISCHER KLAUS (DE); JAEGER PAUL (DE); GOERNERT PETER (DE); KOEHLER KARL (DE); PARK JAI WON (DE); WU MINZI (DE); GAWALEK WOLFGANG (DE)

Applicant(s): INST PHYSIKALISCHE HOCHTECH EV (DE); SOLVAY BARIUM STRONTIUM GMBH (DE)

Requested Patent: ☐ WO9706567

Application Number: US19980000460 19980603

Priority Number (s): DE19951028799 19950804; DE19961003820 19960202; WO1996EP03312 19960726

IPC Classification: C04B35/505 ; C04B35/64

EC Classification: H01L39/24J12

Equivalents: ☐ DE19603820, ☐ EP0842546 (WO9706567), B1, ES2135247T, JP2000501687T

Abstract

PCT No. PCT/EP96/03312 Sec. 371 Date Jun. 3, 1998 Sec. 102(e) Date Jun. 3, 1998 PCT Filed Jul. 26, 1996 PCT Pub. No. WO97/06567 PCT Pub. Date Feb. 20, 1997A mixture suitable for the production of melt-processed high-temperature superconductors capable of producing a high levitation force. The mixture contains YBa₂Cu₃O_{7-x} powder with a very low content of copper oxide, i.e. copper not bound in with the YBa₂Cu₃O_{7-x}, and a very low carbon content. Also included are stabilizing (so-called "flux-pinning") additives. Also disclosed is a method of producing the mixture, as well as YBa₂Cu₃O_{7-x} powder with suitable low free copper oxide and carbon contents, used to prepare the mixture.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01L 39/24		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/06567
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Februar 1997 (20.02.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03312		(74) Anwalt: LAUER, Dieter; Solvay Pharma Deutschland GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Juli 1996 (26.07.96)			
(30) Prioritätsdaten: 195 28 799.1 4. August 1995 (04.08.95) DE 196 03 820.0 2. Februar 1996 (02.02.96) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SOLVAY BARIUM STRONTIUM GMBH [DE/DE]; Hans-Böckler- Allee 20, D-30173 Hannover (DE). INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE HOCHTECHNOLOGIE E.V. [DE/DE]; Postfach 100 239, D-07702 Jena (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PARK, Jai, Won [DE/DE]; Breslauer Strasse 19, D-37085 Göttingen (DE). KÖHLER, Karl [DE/DE]; Bergfeldstrasse 36, D-31199 Diekhofen (DE). HARDINGHAUS, Ferdinand [DE/DE]; Auf dem Plänzer 3, D-53557 Bad Honningen (DE). JÄGER, Paul [DE/DE]; Eimbeckhäuser Strasse 18, D-30459 Hannover (DE). FISCHER, Klaus [DE/DE]; Dahlienweg 9, D-07751 Jena-Cospeda (DE). HABISREUTHER, Tobias [DE/DE]; Lutherstrasse 75, D-07743 Jena (DE). GAWALEK, Wolf- gang [DE/DE]; Am Burggarten 7, D-07749 Jena (DE). LITZKENDORF, Doris [DE/DE]; Closewitz Strasse 12,			
(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).			
Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.			
(54) Title: SUPERCONDUCTOR MIXTURE			
(54) Bezeichnung: SUPRALEITERVORMISCHUNG			
(57) Abstract			
<p>Described is a mixture suitable for the production of melt-processed high-temperature superconductors capable of producing a high levitation force. The mixture contains $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ powder with a very low content of copper oxide, i.e. copper oxide not bound in with the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, and a very low carbon content. Also included are stabilizing (so-called "flux-pinning") additives. Also disclosed is a method of producing the mixture, as well as $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ powder, with suitable low free copper oxide and carbon contents, used to prepare the mixture</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Beschrieben wird eine Hochtemperatursupraleiter-Vormischung, die sich für die Herstellung schmelzprozessierter Hochtemperatursupraleiter mit hoher Levitationskraft eignet. Die Vormischung umfaßt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$-Pulver, das einen sehr geringen Gehalt an Kupferoxid aufweist, welches nicht in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$-Phase gebundenes Kupferoxid sowie einen sehr geringen Gehalt an Kohlenstoff enthält. Weiterhin enthalten sind stabilisierende bzw. ein "Flux-Pinning" bewirkende Zusätze. Offenbart wird auch ein Herstellverfahren sowie ein als Zwischenprodukt für die Herstellung der Vormischung verwendbares $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$-Pulver mit entsprechend geringem Gehalt an freiem Kupferoxid und Kohlenstoff.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakci	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Supraleitervormischung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine für die Schmelzprozessierung hergerichtete Supraleitervormischung, ein entsprechendes Herstellungsverfahren und ein für die Herstellung der Vormischung verwendbares $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver ($x = 0$ bis $0,5$) wird für die Herstellung technischer Supraleiter verwendet. Man vermischt das Pulver vorteilhaft mit stabilisierenden bzw. Haft- oder Pinningzentren bildenden Zusätzen. Die dabei erhaltene Vormischung wird zu Formkörpern verpreßt und temperaturbehandelt, vorteilhaft durch Schmelzprozessieren. Beim Schmelzprozessieren werden die Oberflächen der Pulverpartikel der Vormischung angeschmolzen, so daß die Partikel beim anschließenden Abkühlen fest miteinander verbunden werden. Der Fluß des elektrischen Stromes über die Korngrenzen hinweg wird dadurch verbessert. Die stabilisierenden Zusätze wirken üblicherweise derart, daß u. a. die Schmelztemperatur der Vormischung herabgesetzt wird, so daß das bei anderenfalls höheren Schmelztexturierungstemperaturen beobachtete Erweichen der zu bildenden Formkörper bzw. ein Auslaufen von flüssigem Material verhindert werden kann. Die Zusätze, welche Haft- bzw. Pinningzentren bilden, ermöglichen eine Erhöhung der kritischen Stromdichte in den Supraleitern. Die Pinningzentren sorgen für eine Verankerung der magnetischen Flußlinien, so

daß auch im Magnetfeld hohe kritische Ströme erreicht werden können. Flux-Pinning-Zusätze für Supraleiter auf Kupferoxid-Basis werden beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 292 126 und 296 380 offenbart.

Die beim Schmelzprozessieren erhaltenen Formkörper aus Hochtemperatursupraleitermaterial können beispielsweise bei der Herstellung von Elektromotoren und bei der Herstellung des sogenannten "Fly Wheels" eingesetzt werden. Das Fly Wheel rotiert unter supraleitenden Bedingungen im Magnetfeld und dient zur Speicherung von kinetischer Energie.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine verbesserte Vormischung auf Basis von $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver mit stabilisierenden bzw. das Flux-Pinning bewirkenden Zusätzen zur Verfügung zu stellen. Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Vormischung gelöst.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß Vormischungen, die $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver und stabilisierende bzw. ein Flux-Pinning bewirkende Zusätze umfassen, dann besonders gut für die Herstellung schmelzprozessierter Formkörper geeignet sind, wenn sie einen geringen Gehalt an Kohlenstoff kombiniert mit einem geringen Gehalt an freiem nicht in der $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase gebundenes Kupferoxid aufweisen.

Die erfindungsgemäße, für die Schmelzprozessierung hergerichtete Supraleitervormischung umfaßt Zusätze, die ein "Flux Pinning" bewirken sowie $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver, wobei dieses $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver weniger als 0,6 Gew.-% freies, nicht in der $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase gebundenes Kupferoxid und, bezogen auf das $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver, weniger als 0,1 Gew.-% Kohlenstoff enthält.

Die stabilisierenden bzw. das Flux Pinning bewirkenden Zusätze können prinzipiell in der gewünschten Menge zugesetzt

werden, in der sie die gewünschte Wirkung zur Folge haben. Die stabilisierende Wirkung liegt z. B. darin, daß die Schmelztemperatur der Partikel in der Supraleitervormischung herabgesetzt wird. Die das Flux Pinning bewirkenden Zusätze bewirken, daß die magnetischen Flußlinien im Supraleitermaterial verankert werden und infolgedessen hohe kritische Ströme möglich werden. Man kann die üblichen, stabilisierend bzw. das Flux Pinning bewirkende Zusätze einsetzen. Es gibt Zusätze, z. B. Y_2BaCuO_5 , von denen angenommen wird, daß sie sowohl stabilisierend als auch das Flux Pinning fördernd wirken. Besonders gut geeignet als Zusatz sind Y_2O_3 , Y_2BaCuO_5 , PtO_2 , Ag_2O , CeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , BaCeO_3 und BaTiO_3 .

Bevorzugte erfindungsgemäße Supraleitervormischungen enthalten 0,1 bis 50 Gew.-% an stabilisierenden bzw. das Flux-Pinning bewirkenden Zusätzen, bezogen auf das als 100 Gew.-% gesetzte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver.

Bevorzugt ist ein Gehalt an Y_2O_3 , Y_2BaCuO_5 , PtO_2 , Ag_2O , CeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , BaCeO_3 und/oder BaTiO_3 als stabilisierender bzw. Flux Pinning bewirkende Zusätze in der erfindungsgemäßen Supraleitervormischung.

Sofern Y_2O_3 enthalten ist, ist ein Zusatz von 0,1 bis 50 Gew.-% dieser Verbindung, bezogen auf das als 100 Gew.-% gesetzte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver sehr vorteilhaft, sofern Y_2BaCuO_5 enthalten ist, sind 0,1 bis 50 Gew.-% vorteilhaft. Sofern PtO_2 enthalten ist, sind 0,5 bis 5 Gew.-% an Zusatz von PtO_2 vorteilhaft. Sofern Ag_2O enthalten ist, ist ein Zusatz von 1 bis 20 Gew.-% vorteilhaft. Sofern CeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , BaCeO_3 und/oder BaTiO_3 enthalten ist, ist ein Gehalt von 0,1 bis 5 Gew.-% bevorzugt.

Eine erfindungsgemäße Supraleitervormischung mit besonders vorteilhaften Eigenschaften beim Schmelztexturieren ent-

hält weniger als 0,05 Gew.-% Kohlenstoff, bezogen auf die $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase. Freies, nicht in der $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase gebundenes Kupferoxid ist vorzugsweise in einer Menge von weniger als 0,2 Gew.-%, enthalten.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Supraleitervormischung Partikel im Korngrößenbereich von oberhalb 30 bis hin zu 500 μm umfaßt. Besonders vorteilhaft ist es, wenn 40 bis 70 Gew.-% der Menge im angegebenen Korngrößenbereich liegen.

Gewünschtenfalls kann die erfindungsgemäße Supraleitervormischung gepreßt vorliegen, beispielsweise in Form von axial oder isostatisch verpreßten Formkörpern.

Im folgenden wird die Herstellung der erfindungsgemäßen Supraleitervormischung beschrieben. Hierzu vermischt man erfindungsgemäß ein $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver, welches bezogen auf das $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver weniger als 0,6 Gew.-% freies, nicht in der $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase gebundenes Kupferoxid und, bezogen auf das $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver, weniger als 0,1 Gew.-% Kohlenstoff enthält, mit stabilisierenden und/oder ein "Flux Pinning" bewirkenden Zusätzen. Das Gemisch, d. h. die Vormischung, kann dann noch gewünschtenfalls verpreßt werden, beispielsweise axial oder isostatisch, unter Bildung von Formkörpern. Pulver mit bevorzugten Eigenschaften, die besonders gut geeigneten stabilisierenden bzw. Flux Pinning bewirkenden Zusätze und ihren bevorzugten Einsatzmengen sind vorstehend schon angegeben.

Im folgenden wird die Herstellung eines $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulvers angegeben, welches die für die Verwendung in der erfindungsgemäßen Supraleitervormischung benötigte Spezifikation bezüglich des freien Kupferoxidgehaltes und des Kohlenstoffgehaltes aufweist. Dieses besonders für die Anwendung in der

erfindungsgemäßen Supraleitervormischung geeignete Pulver ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Dieses erfindungsgemäße, in der Supraleitervormischung besonders günstig einsetzbare $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver stellt man her, indem man gepulverte Yttrium-, Barium- und Kupferverbindungen, welche Anionen umfassen, die Sauerstoff sowie gegebenenfalls Wasserstoff und/oder Kohlenstoff aufweisen und die in solchen Mengen eingesetzt werden, daß das Atomverhältnis von Yttrium, Barium und Kupfer sich im wesentlichen wie 1:2:3 verhält, miteinander vermischt,

- a) man das feinzerteilte Ausgangsmaterial calciniert, indem man es auf eine Temperatur von 850 bis 920 °C in Sauerstoff enthaltender Atmosphäre aufheizt, bei dieser Temperatur hält und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt und dann den angesinterten Pulverkörper fein zerkleinert,
- b) man den Schritt a) ein- oder mehrmals wiederholt und nach der letzten Wiederholung beim Abkühlen im Temperaturbereich von 380 bis 420 °C eine Haltephase von bis zu 50 Stunden einlegt, bis die erhaltene Mischung voll oxidiert ist und in der erhaltenen Mischung der nachweisbare, nicht in der $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase gebundene Rest an Kupferoxid unterhalb 0,6 Gew.-% und weniger als 0,1 Gew.-% Kohlenstoff, bezogen auf das $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver liegt,
- c) man das in Stufe b) erhaltene Material zerkleinert.

Zweckmäßig verwendet man ein Pulver, von welchem mindestens 40 % des Materials im Korngrößenbereich von 30 bis 500 µm vorliegen. Insbesondere bevorzugt mischt man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Supraleitervormischung ein $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver bei, bei welchem 40 bis 70 Gew.-% des Materials im Korngrößenbereich von 30 bis 500 µm vorliegen.

Stellt man das Pulver nach der vorstehend beschriebenen Herstellungsweise her, ist es bevorzugt, nach der Haltephase das Material aufzumahlen und gegebenenfalls zu klassieren.

Das erfindungsgemäße $\text{Yb}_{\text{a}_2}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\text{x}}$ -Pulver wird vorteilhaft hergestellt, indem man Y_2O_3 , CuO und Bariumhydroxid, wasserhaltiges Bariumhydroxid oder Bariumcarbonat einsetzt.

Die Calcination in der vorstehend beschriebenen Stufe a) kann man zweckmäßig derart durchführen, daß man das Ausgangsmaterial in lockerer oder vorverpreßter Form calciniert, indem es zunächst mit einer Geschwindigkeit von 100 bis 400 °C/h von Umgebungstemperatur auf eine Endtemperatur von 850 bis 920 °C an Luft aufgeheizt wird, für 100 bis 400 Stunden bei dieser Temperatur belassen wird und anschließend mit 100 bis 200 °C pro Stunde auf Umgebungstemperatur abgekühlt wird. Das erhaltene Material kann dann wie vorstehend schon erwähnt gewünschtenfalls aufgemahlt und gewünschtenfalls klassiert werden. Das $\text{Yb}_{\text{a}_2}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\text{x}}$ -Pulver wird zweckmäßig nach Beendigung der Haltephase mit dem oder den Zusätzen vermischt und gewünschtenfalls axial oder isostatisch in Formkörper verpreßt.

Die erfindungsgemäße Supraleitervormischung eignet sich hervorragend für die Herstellung schmelzprozessierter Hochtemperatursupraleiter mit hoher Levitationskraft. Die Formkörper, die mit der erfindungsgemäßen Vormischung hergestellt werden, sind sehr stabil; sie weisen (bei großer Probenanzahl) reproduzierbar hohe Levitationskräfte auf.

Das folgende Beispiel soll die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiel:a) Herstellung des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulvers

Als Yttriumverbindung wurde handelsübliches Y_2O_3 mit Reinheitsgrad 99,99 %, als Kupferverbindung handelsübliches CuO mit Reinheitsgrad 99,999 % und als Bariumverbindung handelsübliches BaCO_3 mit Reinheitsgrad 99,4 % verwendet. Die Ausgangsmaterialien wurden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung für eine herzustellende Menge von 500 g bemessen und homogen vermischt. Die Mischung wurde locker in Kawenit-Tiegel (Durchmesser 50 mm, Höhe 35 mm) verfüllt. Die Tiegel wurden in einem Labormuffelofen mit geringen Temperaturgradienten ($\Delta T < 1 \text{ K/cm}$) eingesetzt und mit 300 K/h aufgeheizt auf eine Endtemperatur von 905 °C. Bei dieser Temperatur wurde das Pulver 96 Stunden gehalten und danach mit 200 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Pulverkuchen wurde gemörsert und gesiebt und dieses Granulat erneut in die Tiegel verfüllt. Das Granulat wurde bei gleicher Temperatur sowie bei gleichen Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten einem zweiten Temperzyklus über 72 Stunden, einem dritten Temperzyklus über 62 Stunden und einem vierten Temperzyklus über 70 Stunden unterworfen, wobei es nach jedem Temperzyklus gemörsert und gesiebt wurde. Im Anschluß an den letzten Zyklus wurde das Granulat bei 400 °C 1 Stunde gehalten, mit 200 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt und zerkleinert. Alle Tempercyclen wurden in Luft ausgeführt. Das nachweisbare freie Kupferoxid im durchreagierten Pulver wurde mit Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie gemessen und liegt unter 0,2 Gew.-%. Der Kohlenstoffgehalt liegt nach chemischer Analyse unter 0,05 Gew.-%. Die weitgehende Umsetzung der Vormischung in die orthorhombische Phase war anhand der Dublett-Aufspaltung im Röntgenbeugungsspektrum nachweisbar.

b) Kontrolle der Vormischung

Das Pulver wurde mit 9 Gew.-% Yttriumoxid und 1 Gew.-% Platinoxid vorvermischt. Die Vormischung wurde mit 3 MPa axial in Formkörper mit 35 mm Durchmesser und 20 mm Höhe verpreßt. Die Formkörper wurden mit 300 K/h auf 1190 °C aufgeheizt und 0,5 Stunden gehalten, danach mit 400 K/h auf 980 °C abgekühlt und von dieser Temperatur langsam mit 1 K/h auf 950 °C im Temperaturgradienten von 5 K/cm schmelzprozessiert. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte mit 400 K/h. In einem separaten Temperprozeß zwischen 400 bis 600 °C über 144 Stunden wurde das Material in die orthorhombische Phase überführt. Im supraleitenden Zustand bei 77 Kelvin treten am Formkörper bei Annäherung eines SmCo-Permanentmagneten mit 25 mm Durchmesser und 10 mm Höhe im Abstand von 0,5 mm Levitations-Kräfte von 40 bis 60 N auf, entsprechend 30 bis 35 % der abstoßenden Kräfte für perfekte Abschirmung.

Patentansprüche

1. Für die Schmelzprozessierung hergerichtete Supraleitervormischung, umfassend stabilisierende Zusätze und/oder Zusätze, die ein "Flux Pinning" bewirken sowie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver, welches bezogen auf das $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver weniger als 0,6 Gew.-% freies, nicht in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase gebundenes Kupferoxid und, bezogen auf das $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver, weniger als 0,1 Gew.-% Kohlenstoff enthält.

2. Supraleitervormischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 50 Gew.-% an stabilisierenden bzw. Flux-Pinning bewirkenden Zusätzen, bezogen auf das als 100 Gew.-% gesetzte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver enthält.

3. Supraleitervormischung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0 bis weniger als 0,2 Gew.-% freies nicht in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase gebundenes Kupferoxid enthält.

4. Supraleitervormischung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase, weniger als 0,05 Gew.-% Kohlenstoff enthält.

5. Supraleitervormischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 40 % der Partikel des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulvers im Korngrößenbereich von 30 bis 500 μm liegen.

6. Supraleitervormischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als stabilisierende

bzw. "Flux Pinning" bewirkende Zusätze Yttriumoxid, Y_2BaCuO_5 , Platindioxid, Ag_2O , CeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , BaCeO_3 und/oder BaTiO_3 enthalten ist.

7. Supraleitervormischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als stabilisierende bzw. "Flux Pinning" bewirkende Zusätze 0,1 bis 50 Gew.-% Y_2O_3 , 0,1 bis 50 Gew.-% Y_2BaCuO_5 , 0,5 bis 5 Gew.-% PtO_2 , 1 bis 20 Gew.-% Ag_2O und/oder 0,1 bis 5 Gew.-% CeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , BaCeO_3 und/oder BaTiO_3 enthalten sind, jeweils bezogen auf das als 100 Gew.-% gesetzte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver.

8. Verfahren zur Herstellung einer Supraleitervormischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver, welches bezogen auf das $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver weniger als 0,6 Gew.-% freies, nicht in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase gebundenes Kupferoxid und, bezogen auf das $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver, weniger als 0,1 Gew.-% Kohlenstoff enthält, mit Zusätzen, die stabilisieren und/oder ein "Flux Pinning" bewirken, vermischt und gegebenenfalls verpreßt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vormischung axial oder isostatisch in Formkörper verpreßt.

10. Verfahren nach Anspruch 7, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver einsetzt, welches hergestellt wurde, indem man gepulverte Yttrium-, Barium- und Kupferverbindungen, welche Anionen umfassen, die Sauerstoff sowie gegebenenfalls Wasserstoff und/oder Kohlenstoff aufweisen und die in solchen Mengen eingesetzt werden, daß das Atomverhältnis von Yttrium, Barium und Kupfer sich im wesentlichen wie 1:2:3 verhält, miteinander vermischt,

a) man das feinzerteilte Ausgangsmaterial calciniert, indem man es auf eine Temperatur von 850 bis 920 °C in Sauer-

stoff enthaltender Atmosphäre aufheizt, bei dieser Temperatur hält und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt und dann den angesinterten Pulverkörper fein zerkleinert,

- b) man den Schritt a) ein- oder mehrmals wiederholt und nach der letzten Wiederholung beim Abkühlen im Temperaturbereich von 380 bis 420 °C eine Haltephase von bis zu 50 Stunden einlegt, bis die erhaltene Mischung voll oxidiert ist und in der erhaltenen Mischung nachweisbare, nicht in der $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase gebundene Rest an Kupferoxid unterhalb 0,6 Gew.-% und weniger als 0,1 Gew.-% Kohlenstoff, bezogen auf das $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver liegt,
- c) man das in Stufe b) erhaltene Material zerkleinert.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Haltephase das Material aufmahlt und gegebenenfalls klassiert, so daß mindestens 40 Gew.-% des gemahlten Materials im Korngrößenbereich von 30 bis 500 µm vorliegen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Material nach Beendigung der Haltephase mit dem Zusatz oder den Zusätzen vermischt und das Gemisch axial oder isostatisch in Formkörper verpreßt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das Ausgangsmaterial Yttrium in Form von Yttriumoxid (Y_2O_3), das Ausgangsmaterial Kupfer in Form von Kupferoxid (CuO) und das Ausgangsmaterial Barium in Form von Bariumhydroxid, wasserhaltigem Bariumhydroxid oder in Form von Bariumcarbonat einsetzt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Ausgangsmaterial in lockerer oder

vorverpreßter Form calciniert, indem es zunächst mit einer Geschwindigkeit von 100 bis 400 °C/h von Umgebungstemperatur auf eine Endtemperatur von 850 bis 920 °C an Luft aufgeheizt wird, für 100 bis 400 Stunden bei dieser Temperatur belassen wird und anschließend mit 100 bis 200 °C pro Stunde auf Umgebungstemperatur abgekühlt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Stufe b) erhaltene Material aufmahlt und klassiert, so daß 40 bis 70 Gew.-% des Materials im Korngrößenbereich von 30 bis 500 µm vorliegen.

16. $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Kohlenstoffgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% Kohlenstoff und weniger als 0,6 Gew.-% freies nicht in der $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase gebundenes Kupferoxid, jeweils bezogen auf das $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/03312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01L39/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 575 968 (INT SUPERCONDUCTIVITY TECH ;KANSAI ELECTRIC POWER CO (JP); FUJIKUR) 29 December 1993 see abstract	1
A	1994 APPLIED SUPERCONDUCTIVITY CONFERENCE, BOSTON, MA, USA, 16-21 OCT. 1994, vol. 5, no. 2, pt.2, ISSN 1051-8223, IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, JUNE 1995, USA, pages 1623-1626, XP002017968 TODT V R ET AL: "Melt-processing of YBa/sub 2/Cu/sub 3/O/sub x/ and Bi/sub 2/Sr/sub 2/CaCu/sub 2/O/sub y/: influence of processing parameters on microstructure and magnetization behavior" see abstract	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 November 1996

Date of mailing of the international search report

22. 11. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Pelsters, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/EP 96/03312

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,90 04568 (MORRIS DONALD E) 3 May 1990 see abstract	1
A	--- US,A,5 413 981 (EGAWA KUNIHICO ET AL) 9 May 1995 see abstract	1
A	--- APPLIED PHYSICS A. SOLIDS AND SURFACES, vol. A49, no. 2, August 1989, pages 139-141, XP000038511 BALIGA S ET AL: "ENHANCED GRAIN GROWTH IN YBA2CU3O7- DOPED WITH AG, CU, AND CUO" see page 139 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/03312

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0575968	29-12-93	JP-A- 7118012	09-05-95
WO-A-9004568	03-05-90	JP-T- 4502898	28-05-92
		US-A- 5492886	20-02-96
		US-A- 5024992	18-06-91
		US-A- 5430008	04-07-95
		US-A- 5348935	20-09-94
US-A-5413981	09-05-95	JP-A- 4243954	01-09-92
		JP-A- 5017155	26-01-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 96/03312

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 H01L39/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 575 968 (INT SUPERCONDUCTIVITY TECH ;KANSAI ELECTRIC POWER CO (JP); FUJIKUR) 29.Dezember 1993 siehe Zusammenfassung ---	1
A	1994 APPLIED SUPERCONDUCTIVITY CONFERENCE, BOSTON, MA, USA, 16-21 OCT. 1994, Bd. 5, Nr. 2, pt.2, ISSN 1051-8223, IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, JUNE 1995, USA, Seiten 1623-1626, XP002017968 TODT V R ET AL: "Melt-processing of YBa/sub 2/Cu/sub 3/O/sub x/ and Bi/sub 2/Sr/sub 2/CaCu/sub 2/O/sub y/: influence of processing parameters on microstructure and magnetization behavior" siehe Zusammenfassung --- -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. November 1996	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 22. 11. 96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Pelsers, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03312

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,90 04568 (MORRIS DONALD E) 3.Mai 1990 siehe Zusammenfassung ---	1
A	US,A,5 413 981 (EGAWA KUNIIHIKO ET AL) 9.Mai 1995 siehe Zusammenfassung ---	1
A	APPLIED PHYSICS A. SOLIDS AND SURFACES, Bd. A49, Nr. 2, August 1989, Seiten 139-141, XP000038511 BALIGA S ET AL: "ENHANCED GRAIN GROWTH IN YBA2CU3O7- DOPED WITH AG, CU, AND CUO" siehe Seite 139 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03312

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0575968	29-12-93	JP-A- 7118012	09-05-95
WO-A-9004568	03-05-90	JP-T- 4502898	28-05-92
		US-A- 5492886	20-02-96
		US-A- 5024992	18-06-91
		US-A- 5430008	04-07-95
		US-A- 5348935	20-09-94
US-A-5413981	09-05-95	JP-A- 4243954	01-09-92
		JP-A- 5017155	26-01-93